

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-114857

(43) 公開日 平成10年(1998) 5月6日

(51) Int.Cl.⁶
C 0 8 L 71/12
67/00
77/00
81/02

識別記号

F I
C 0 8 L 71/12
67/00
77/00
81/02

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平9-208748
(22) 出願日 平成9年(1997) 8月4日
(31) 優先権主張番号 0 8 / 6 9 4 9 0 0
(32) 優先日 1996年8月9日
(33) 優先権主張国 米国 (U S)

(71) 出願人 390041542
ゼネラル・エレクトリック・カンパニイ
GENERAL ELECTRIC CO
MPANY
アメリカ合衆国、ニューヨーク州、スケネ
クタデイ、リバーロード、1番
(72) 発明者 ジム・ファン・リー、ジュニア
アメリカ合衆国、ニューヨーク州、オーバ
ニー、ドロブブリッジ・ドライブ、11番
(74) 代理人 弁理士 生沼 徳二

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 低分子量ポリフェニレンエーテル樹脂を含む結晶性ポリマーブレンド

(57) 【要約】

【課題】 P P E / ポリプロピレン以外の P P E ブレンドまたは P P E の T g よりも高い T m を有する結晶性樹脂を含有する P P E ブレンドの耐熱性の向上。

【解決手段】 ポリフェニレンエーテル樹脂の固有粘度が約 0 . 3 0 d l / g m 未満であるポリフェニレンエーテル樹脂と結晶性樹脂のブレンドが提供される。このブレンドはこれより大きい固有粘度を有するポリフェニレンエーテルを含有する組成物より上昇された熱変形温度を有する。このブレンドは更に相容化剤試薬、耐衝撃性改良剤および強化用充填剤を含有することができる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (a) 約 0.30dl/gm 未満の固有粘度を有するポリフェニレンエーテル樹脂を含む分散された相および (b) 前記ポリフェニレンエーテル樹脂のガラス転位温度より高い結晶融点を有する結晶性樹脂を含む連続相を含んでなる熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 2】 結晶性樹脂の融点が少なくとも約 210℃である請求項 1 記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 3】 結晶性樹脂がポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂およびポリアリーレンスルフィド樹脂からなる群から選ばれる請求項 2 記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 4】 結晶性樹脂がポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンナフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリアミド-6、6、ポリアミド-6、ポリ(p-フェニレンスルフィド)および液晶ポリエステルの樹脂からなる群から選ばれる請求項 3 記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 5】 更に相容化剤を含む請求項 1 記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 6】 更に、耐衝撃性改良剤、強化用充填剤、非エラストマー性金属塩、流れ促進剤、難燃化剤、滴下抑制剤、染料、顔料、着色剤、安定剤、静電防止剤、結晶造核剤、可塑剤、非強化用充填剤および滑剤からなる群から選ばれる添加剤を少なくとも 1 種含む請求項 1 記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 7】 (a) 約 0.30dl/gm 未満の固有粘度を有するポリフェニレンエーテル樹脂を含む分散された相、(b) 前記ポリフェニレンエーテル樹脂のガラス転位温度より高い結晶融点を有する結晶性樹脂を含む連続相および (c) ポリフェニレンエーテル樹脂と結晶性樹脂とからなり、前記結晶性樹脂の結晶融点が前記ポリフェニレンエーテル樹脂のガラス転位温度より高い、コポリマーを含んでなる熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 8】 ポリフェニレンエーテル樹脂と少なくとも 1 種の結晶性樹脂とのブレンドの熱抵抗性を増大するための方法において、約 0.30dl/gm 未満の固有粘度を有するポリフェニレンエーテル樹脂を、前記ポリフェニレンエーテル樹脂のガラス転位温度より高い結晶融点を有する少なくとも 1 種の結晶性樹脂と混合することからなる方法。

【請求項 9】 少なくとも 1 種の結晶性樹脂が少なくとも約 210℃の融点を有する請求項 8 記載の方法。

【請求項 10】 ポリフェニレンエーテル樹脂が分散相である請求項 9 記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】ポリフェニレンエーテル(以後「PPE」と言及する)は比較的高いガラス転位温度(T_g)、良好な延性および高い強度を有する非晶質樹脂として一般に特徴づけられている。PPEの高いT_gは当然の結果としてこの樹脂のほぼT_gに及ぶ温度範囲に亘りPPE

に優れた寸法安定性をもたらす。しかし、残念ながら、PPEは特に芳香族炭化水素溶媒に対するその化学抵抗性並びにその熔融流れに限界がある。他方、結晶性樹脂はその結晶融点(T_m)を越えて適当な加工温度に加熱されるとき、特に加工温度におけるPPEの粘度と比較して、非常に低い粘度(即ち、高い熔融流れ)を有することで一般に特徴づけられている。加えて、結晶性樹脂は多くの溶媒に対するその化学抵抗性で広く知られている。

【0002】PPEの化学抵抗および熔融流れを向上するためにPPEと各種の結晶性樹脂との多くのブレンドが今までに着手されている。例えば、米国特許; 4,315,086; 4,600,741; 4,923,924; 4,978,715; 5,089,566はPPEとポリアミド樹脂および/またはポリエステル樹脂との組成物に係わる。更に、米国特許; 4,373,064; 4,584,334; 4,945,018; 4,972,021; 5,166,264はPPEとポリオレフィン樹脂とのブレンドに係わる。

【0003】結晶性樹脂の一つの重大な欠陥はそのT_gを越えているがなおそのT_mより低い温度に対する抵抗性に乏しいことである。例えば、ポリアミド6,6(ナイロン-6,6としても知られる)は約70℃の乾式T_gおよび約257℃の乾式T_mを有している。約25℃で測定したポリアミド6,6試験サンプルのモジュラスは約3300mPaであるが、同じサンプルの約100℃において測定したモジュラスは約350mPaである。約210℃のT_gを有するPPE(例えば、ポリ(2,6-ジメチルフェニレンエーテル)樹脂)は25℃で約2500mPaのモジュラスを有するが約200℃まではこの同じモジュラスを実質的に維持する。PPEをポリアミドに配合してポリアミド連続相とPPE分散相を有するブレンドとすると、ポリアミドのT_gを越える温度に対するポリアミドの抵抗を増強または強化することになる。この強化はブレンド中に使用されるPPEのT_gか特定のポリアミド樹脂のT_mのいずれか低い方までは有効であろう。このポリアミド中におけるPPEの強化の現象はR. R. GallucciのPolyphenylene Ether-Polyamide Blends、SPE 44th Annual Technical Conference & Exhibit、48頁(1986)に言及されているように良く知られている。

【0004】PPEのT_gが結晶性樹脂のT_mより低い(例えばPPE/ポリアミド6,6のブレンドの如き)組成物においては、PPEのT_gを下げれば理論的にはブレンド全体の耐熱性が低下するはずである。例えば、PPEとポリアミド6,6の1:1重量比では66psiで測定した熱変形温度(HDT)は約202℃である。PPEをポリスチレン樹脂で希釈してポリスチレン:PPE:ポリアミド6,6の重量比を0.5:0.5:1とすると、熱変形温度は約140℃まで低下す

る。これはポリスチレンがPPEのT_gを約147℃に低下する結果であると考えられる。

【0005】結晶性樹脂のT_mがPPEのT_gよりかなり高いと、逆に、T_mを更に上昇させても組成物のHDTを直線的に上昇することにはならない。例えば、ポリアミド6, 6は約257℃のT_mを有しそして1:1の重量比のPPE:ポリアミド6, 6のブレンドのHDTは約202℃である。これに対して、ポリアミド4, 6のT_mは約287℃であるが、しかし1:1の重量比のPPE:ポリアミド4, 6のブレンドの熱変形温度は約206℃である。

【0006】PPEのT_gが結晶性樹脂のT_mより高い組成物(例えばPPE/ポリアミド11またはPPE/ポリアミド12のようなブレンド)では、66psiで測定した熱変形温度は約160-164℃である。これらのブレンドでは、温度が対応する融点(ポリアミド11のT_mは約192℃であり、ポリアミド12のT_mは約175℃である)に近づくと、結晶性樹脂連続相が軟化し従って熱変形温度が減少する。この理論に従えば、PPEのT_gは組成物の耐熱性に著しいマイナスの影響を与えることなくポリアミド連続相のT_m付近まで低下することができよう。

【0007】米国特許4, 972, 021では、PPEが約0.30dl/gm未満の固有粘度を有するPPEとポリプロピレンのブレンドは、PPEが約0.30dl/gmより高い固有粘度を有する同じ組成物よりも高い熱変形温度を有することが見出されている。ポリプロピレンのT_mは約165℃であり、この温度はPPEのT_gよりも低く、その結果上記に説明した強化理論に基づけば、PPEのT_gがポリプロピレンのT_mより高く止まっている限りは、ポリプロピレンのT_mがPPE/ポリプロピレン組成物における熱変形温度を支配するはずである。固有粘度約0.30のPPEのT_gは約207℃であり、固有粘度約0.18のPPEのT_gは約185℃である。PPEが約0.30dl/gm未満の固有粘度を有するPPE/ポリプロピレンのブレンドの熱変形温度の上昇は完全には理解されていないが、しかしポリプロピレンの結晶化度が比較的分子量のPPEにより或態様で影響を受けた結果であると考えられる。米国特許4, 972, 021に述べられている効果はそれ故にPPE/ポリプロピレンのブレンドまたはおそらく結晶性樹脂のブレンドのみに限定されるものと予測されるであろう。その結果、他のPPEブレンドまたはPPEのT_gよりも高いT_mを有する結晶性樹脂を含有するPPEブレンドの耐熱性を向上することは今だに長年探求されてきた目的のままである。

【0008】発明の要約

PPEのガラス転位温度(T_g)より高い結晶融点(T_m)を有する結晶性樹脂を含有するPPEブレンドの耐

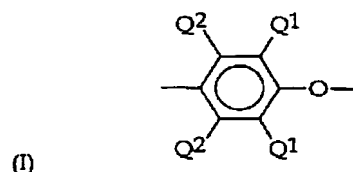
熱性を向上する目的が図らずもクロロホルム中で測定して約0.30dl/gm未満の固有粘度を有するPPE樹脂を含む組成物により達成された。本発明の好ましい具体例では、結晶性樹脂はポリアミド、ポリエステルおよびポリアリーレンスルフィドからなる群から選ばれ、結晶性樹脂はPPEのガラス転位温度を越える融点を有している。本発明の別の好ましい具体例では、結晶性樹脂は約210℃を越える融点を有している。組成物は更に、耐衝撃性改良剤、強化用充填剤、強化用繊維、処理助剤、熱安定剤、酸化安定剤、電磁改良剤、難燃化剤、着色剤、中和剤、造核剤および相容化剤を含有することができる。

【0009】発明の詳細な記述

PPE自体は、式(I)

【0010】

【化1】



【0011】の構造単位を複数含んでなる既知の重合体である。ここに、上記式中の各構造単位に対して、各Q¹は個々にハロゲン、第一または第二低級アルキル(例えば、7個までの炭素原子を含有するアルキル)、フェニル、ハロアルキル、アミノアルキル、炭化水素オキシまたはハロ炭化水素オキシ(但し、少なくとも2つの炭素原子がハロゲン原子と酸素原子を分離している)であり、そして各Q²は個々に水素、ハロゲン、第一または第二低級アルキル、フェニル、ハロアルキル、炭化水素オキシまたはQ¹に対して定義したようなハロ炭化水素オキシである。好ましくは、各Q¹はアルキルまたはフェニル、特にC₁₋₄アルキルであり、そして各Q²は水素である。

【0012】PPEにはホモポリマーとコポリマーの両者が含まれる。好ましいホモポリマーは2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレンエーテル単位を含有するものである。好適なコポリマーには例えばこのような単位を2, 3, 6-トリメチル-1, 4-フェニレンエーテル単位と組み合わせて含有するようなランダムコポリマーが含まれる。また、ビニルモノマーあるいはポリスチレンのようなポリマーをグラフトさせて調製されたような分子部分を含有するPPE、並びに低分子量ポリカーボネート、キノン、複素環式化合物あるいはホルマールのようなカップリング剤を既知の方法で2つのPPE鎖のヒドロキシ基と反応させてより高分子量のポリマーとされたカップリングされたPPEも包含される。

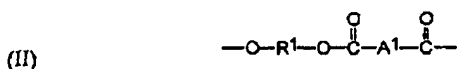
【0013】上記したところからすれば、本発明において使用することが考えられるPPEには、構造単位ある

いは付属的な化学的特徴の変化に拘わらず、現在知られているものの全てが含まれることが当業者に明らかであろう。PPEは一般に、25℃のクロロホルム中で測定して、しばしば約0.35dl/gm未満、好ましくは約0.10-0.30dl/gmの範囲、そしてより好ましくは約0.15-0.25dl/gmの範囲の固有粘度を有する。

【0014】本発明の組成物の成分Bとして使用するのに適したポリエステルは式(II)

【0015】

【化2】



【0016】の構造単位を含むものを含む。ここに、上記式中の各R¹は個々に二価の脂肪族、脂環式または芳香族炭化水素あるいはポリオキシアルキレン基あるいはこれらの混合物であり、そして各A¹は個々に二価の脂肪族、脂環式または芳香族基あるいはこれらの混合物である。式(II)の構造を含有する適当なポリエステルの例にはポリ(アルキレンジカルボキシレート)、エラストマー性ポリエステル、液晶ポリエステル、ポリアリーレートおよびポリエステルコポリマー(例えばコポリエステルカーボネートやポリエステルアミド)である。また、比較的低濃度のジエポキシあるいは多エポキシ化合物で処理されたポリエステルも含まれる。また、例えば3個またはそれ以上のヒドロキシル基を含有するグリコールや三官能性あるいは多官能性のカルボン酸のような分岐剤が導入された分岐されたポリエステルを使用することも可能である。ポリエステルを三官能性または多官能性のエポキシ化合物例えばトリグリシジルイソシアヌレートで処理することも分岐ポリエステルの製造に使用できる。更に、組成物の最終用途によっては、ポリエステル上に種々の濃度の酸およびヒドロキシル末端基を有することが時には望ましいことがある。

【0017】ポリエステルの少なくとも幾分かが例えばカルボン酸基のような求核基を含有することが好ましい。場合によっては、酸反応性種の使用により、酸末端基の数を典型的には約30マイクロ当量/グラム未満に減少することが望ましい。他の場合には、ポリエステルが例えば約5-250マイクロ当量/グラムまたはより好ましくは約20-70マイクロ当量/グラムといった比較的高いカルボン酸末端基濃度を有することが望ましい。

【0018】上記式(II)のR¹基は例えばC₂₋₁₀アルキレン基、C₆₋₁₀脂環式基、C₆₋₂₀芳香族基またはアルキレン基の炭素原子数が約2-6そして最も頻繁には2または4であるポリオキシアルキレン基でありうる。上記式(II)のA¹基は最もしばしばp-またはm-フェニレンまたはこれらの混合物である。この類のポリエ

テルにはポリアルキレンテレフタレート、ポリアルキレンナフタレートおよびポリアリーレートが含まれる。ポリエステルは当業界で既知であり例えば以下の米国特許に例示されている。2,465,319;2,720,502;2,727,881;2,822,348;3,047,539;3,671,487;3,953,394;4,128,526。

【0019】ポリアルキレンテレフタレート例えばポリエチレンテレフタレート(通常「PET」と略される)

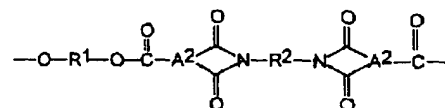
10 (通常「PCT」と略される)およびポリブチレンテレフタレート(通常「PBT」と略される)が本発明に適当なポリエステルの例である。更に適当なポリエステルには、例えばポリ(ブチレン-2,6-ナフタレート)(通常「PBN」と略される)およびポリ(エチレン-2,6-ナフタレート)(通常「PEN」と略される)を含めたポリ(アルキレン-2,6-ナフタレート)のようなポリアルキレンナフタレートが含まれる。約380℃未満の融点を有しそして芳香族ジオール、脂肪族または芳香族ジカルボン酸および芳香族ヒドロキシカルボン酸から誘導された反復単位を含む液晶ポリエステルも有用である。有用な液晶ポリエステルの例は米国特許4,664,972および5,110,896に記載されたものである。ポリエステルの各種の混合物も時には非常に適している。

【0020】各種のポリエステルはその対応するガラス転位温度(T_g)および融点(T_m)によって区別することができる。一般に液晶ポリエステルのT_gおよびT_mはナフタレートタイプのポリエステルのT_gおよびT_mより高い。一般にナフタレートタイプのT_gおよびT_mはテレフタレートタイプのポリエステルのT_gおよびT_mより高い。従って、液晶タイプまたはナフタレートタイプのポリエステルを使って得られたPPEアロイはテレフタレートタイプのポリエステルを使った場合よりもより高い温度抵抗を要求する用途に典型的に良く適している。テレフタレートタイプのポリエステルを使ったPPEアロイはこのポリエステルのT_gおよびT_mが比較的低いために一般に加工がより容易である。それ故、利用されるポリエステルまたはポリエステルのブレンドの選択はPPE-ポリエステルアロイに対する最終的に使用される用途により要求される所望の特性プロフィールによって一部は決定される。

【0021】ポリエステルは式(III)

【0022】

【化3】



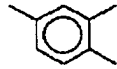
(III)

50 【0023】の構造単位を含むことができる。ここに、

上記式中 R^1 は既に定義の通りである。 R^2 はポリオキシアルキレン基でありそして A^2 は通常はトリメリト酸から誘導される3価の芳香族基であって式(IV)

【0024】

【化4】



(IV)

【0025】の構造を有する。このようなポリマーおよびその調製法は例えば米国特許4,544,734; 4,556,705および4,556,688に記載されている。本発明の組成物が遭遇する高い押出および成形温度ではポリエステルが加水分解による劣化を受ける傾向があるので、ポリエステルが実質的に水を含まないことが好ましい。ポリエステルは他の成分との混合前に予め乾燥することができる。より普通には、ポリエステルは予備乾燥せずに使用されそして押出機を真空排気することによって揮発性物質を除去している。

【0026】一般にポリエステルはフェノールと1,1,2,2-テトラクロロエタンの60:40重量比混合物中30℃での固有粘度(IV)によって測定して約20,000-70,000の範囲の数平均分子量を有する。本発明に使用することができるナイロンとしても知られるポリアミドには当業界で知られるポリアミドおよびポリアミドコポリマーの何れもが含まれる。このようなポリアミドの例は次の群から選ばれたモノマーの重合により調製されるものである。

【0027】(i)アミノ基とカルボン酸基との間に少なくとも2個の炭素原子を含むモノアミノモノカルボン酸。

(ii)(i)の環状即ちラクタム構造体。

(iii)実質的に等モル割合の、アミノ基間に少なくとも2個の炭素原子を含有するジアミンと、ジカルボン酸。

【0028】(iv)モノアミノモノカルボン酸、ラクタム、ジアミンおよびジカルボン酸の種々の組合せ。ここに、用語「実質的に等モル」割合とは厳格に等モルの割合と、得られるポリアミドの粘度を安定化するための慣用技術に使用されている厳格な等モル割合から若干逸脱した割合の両方が含まれる。これらモノマーの割合のバランスは酸対アミンの末端基比を制御するために調節することもできる。ジカルボン酸は例えばエステルあるいは酸クロライドのようなその官能性誘導体の形態で使用することができる。

【0029】ポリアミドの調製に有用な前述したモノアミノモノカルボン酸またはそのラクタムの例には、アミノ基とカルボン酸基との間に2-16個の炭素原子を含有する化合物が含まれ、ラクタムの場合には炭素原子により-CO-NH-基を含有する環が形成される。モノアミノモノカルボン酸およびラクタムの特定の例にはア

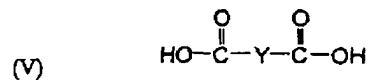
ミノカプロン酸、ブチロラクタム、ヒバロラクタム、カプロラクタム、カプリルラクタム、エネンソラクタム(enentholactam)、ウンデカノラクタム、ドデカノラクタムおよび3-および4-アミノ安息香酸を掲げることができる。

【0030】ポリアミドの調製に使用するのに適するジアミンには直鎖および分岐鎖のアルキル、アリールおよびアルカリールジアミンが含まれる。これらジアミンの例にはトリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン(しばしばこれが好ましい)、トリメチルヘキサメチレンジアミン、m-フェニレンジアミンおよびm-キシリレンジアミンがある。アミノ基を2個より多く有するモノマーも各種の分岐ポリアミド物質を製造するのに使用できる。

【0031】ジカルボン酸は式(V)

【0032】

【化5】



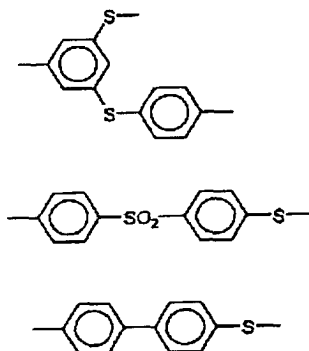
【0033】で表すことができる。ここに、上記式中のYは少なくとも2個の炭素原子を含有する二価の脂肪族または芳香族基である。脂肪族酸の例はセバシン酸、オクタデカン二酸、スベリン酸、グルタル酸、ピメリン酸およびアジピン酸である。カルボン酸基を2個より多く有するモノマーも各種の分岐ポリアミド物質を製造するために利用できる。

【0034】本発明に使用するのに適したポリアミドは任意の既知の方法で製造できる。ポリアミドは線状或いは分岐構造を有することができ、また線状構造および分岐構造の混合物であることができる。ポリアミドは実質的な割合でアミン末端基を含有することが好ましい。アミノ末端基濃度が少なくとも約40meq/gであるポリアミドが特に有用である。多くの場合、アミン対酸の末端基比が約1であるか或いは1より大きいことが好ましい。しかし、カルボン酸で支配的に終端されているポリアミドを使用することも本発明の範囲内である。

【0035】結晶性ポリアミドは溶剤抵抗性の理由からしばしば好ましいとされるが、しかし結晶性ポリアミドと非晶質ポリアミドのブレンドを使用することができる。ポリアミドの典型的な例には例えばナイロン-6(ポリカプロラクタム)、ナイロン-6,6(ポリヘキサメチレンジアジバミド)、ナイロン-11、ナイロン-12、ナイロン-6,3、ナイロン-6,4、ナイロン-6,10、ナイロン-6,12並びにテレフタル酸および/またはイソフタル酸およびトリメチルヘキサメチレンジアミンから誘導されたポリアミド、アジピン酸およびm-キシリレンジアミンから誘導されたポリアミド、アジピン酸、アゼライン酸および2,2-ビス(p

ーアミノフェニル) プロパンまたは 2, 2-ビス (p-アミノシクロヘキシル) プロパンから誘導されたポリアミドおよびテレフタル酸および 4, 4'-ジアミノジシクロヘキシルメタンから誘導されたポリアミドが含まれる。上述したポリアミドまたはそのプレポリマーそれぞれの 2 種以上の混合物および/またはコポリマーも本発明の範囲内である。好ましいポリアミドはナイロン-6、ナイロン-4, 6、ナイロン-6, 6、ナイロン-11 およびナイロン-12 であり、最も好ましいのはナイロン-6, 6 とナイロン-6 である。

【0036】本発明に使用されるポリアリーレンスルフィド樹脂 (以後「PPS」と言及する) はアリーレン基を硫黄原子で分離して含有している既知のポリマーから誘導される。好ましいポリアリーレンスルフィド樹脂には例えばポリ (p-フェニレンスルフィド) および置換されたポリフェニレンスルフィドのような各種のポリフ



(VII)

【0040】の構造を有するものでよい。ここに、上記式中、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} および R^{24} は個々に水素、ハロゲン、アルキル、フェニル、アルコキシ、アリールオキシ、ニトロ、アミノおよびカルボキシル基からなる群から選ばれる。本発明に使用される PPS は線状、分岐または硬化ポリマーあるいはこれらの混合物でよい。比較的低分子量の線状 PPS は例えば米国特許 3, 354, 129 の明細書中に開示されている方法により調製することができる。比較的高分子量を有する線状 PPS は例えば米国特許 3, 919, 177 の明細書中に開示されている方法によって調製することができる。分岐 PPS は米国特許 4, 749, 163 に開示されているように例えば 1, 3, 5-トリクロロベンゼンのような分岐剤を使用することにより調製することができる。米国特許第 3, 354, 129; 3, 919, 177 および 4, 749, 163 の方法によって調製されたポリマーの重合度は重合後に酸素雰囲気中であるいは例えば過酸化物のような架橋剤の存在下で硬化することにより更に増大することができる。

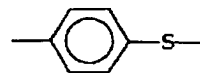
【0041】PPS は官能化してもあるいは官能化しなくてもよい。PPS が官能化される場合には、その官能

フェニレンスルフィドを包含する。代表的な PPS ポリマーは式 (VI)

【0037】

【化 6】

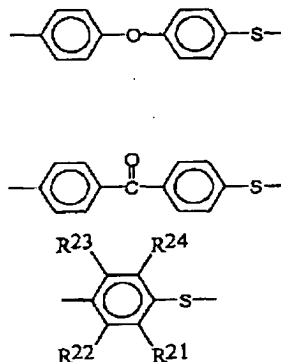
(VI)



【0038】の構造式を有する反復単位を少なくとも 70 モル%、好ましくは、少なくとも 90 モル% 含む。前記の反復単位の量が 70 モル% 未満だと、熱抵抗性が幾分制限を受ける可能性がある。PPS の反復単位の他の 30 モル% 或いはそれ未満、好ましくは 10 モル% 或いはそれ未満は次式 (VII)

【0039】

【化 7】



基には限定されないがアミノ、カルボン酸、金属カルボキシレート、ジスルフィド、チオおよび金属チオレート基等を含むことができる。PPS 中に官能基を導入する方法は米国特許 4, 769, 424 に見ることができ、これにはハロゲン置換された PPS 中に置換されたチオフェノールを導入することが開示されている。別の方法は所望の官能性基を含有するクロロ置換芳香族化合物を硫化アルカリ金属およびクロロ芳香族化合物と反応させて導入することに係わる。三番目の方法は PPS と所望の官能性基を含有するジスルフィドとの反応を典型的には熔融状態でまたはクロロナフタレンのような適当な高沸点溶媒中で行うことに係わる。

【0042】PPS 特にポリ (p-フェニレンスルフィド) 樹脂は好ましくはエポキシ基またはその他の求電子種と反応する分子部分を有するのが好ましい。こうした PPS に対して適当な反応性の基には例えばアミノ、チオフェノールおよび酸基が含まれる。ブレンドが得られる限りにおいては、本発明に使用される PPS の熔融粘度は特に制限されないが、PPS 自体の強靱性の観点から見れば少なくとも約 100 ポイズの熔融粘度が好ましく、そして射出成形性の観点から見れば約 10, 000

ポイズ以下の溶融粘度が好ましい。

【0043】本発明に使用されるPPSは特開平3-236, 930号公報、特開平1-174, 562号公報、特開平1-299, 872号公報および特開平3-236, 931号公報に見られるように、脱イオン水に樹脂を浸漬したりあるいは典型的には塩化水素酸、硫酸、磷酸または酢酸のような酸で処理することにより、望ましくない汚染性のイオンを除去するために処理してもよい。或製品用途に対しては、PPS中の不純物レベルが極めて低いことが好ましい。不純物レベルは通常PPSサンプルを燃焼させた後に残留する灰分重量%として表される。典型的にはPPSの灰分が約1重量%未満であるのが望ましく、灰分値が約0.5重量%未満であるのが好ましく、そして灰分値が約0.1重量%未満であるのが最も好ましい。

【0044】本発明においては、結晶性樹脂は一般に連続相となるのに十分な量で存在し、一方PPE相は結晶性樹脂相内に分散されている。結晶性樹脂対PPEの重量比は広く変動しうるが、しかし一般には少なくとも25:75好ましくは少なくとも35:65である。より多い量で結晶性樹脂を含有するブレンドも非常に有用である。

【0045】本発明の組成物はまたPPEと結晶性樹脂に対する相容化剤を含有することが好ましい。適当な相容化剤はPPEと結晶性樹脂との相容性に影響を与えるものである。相容性の意味にはブレンドの成分（即ち、PPEおよび結晶性樹脂）間での粗大な相分離を極小化することを含む。改善された相容性の表れには、層間剥離に対する抵抗性、増大された引張および／または衝撃特性のような改善された物理的特性および／または静止または低剪断条件下におけるブレンド成分相間の安定化されたモルホロジーが含まれる。

【0046】相容化剤の役割は樹脂成分（即ち、PPEおよび結晶性樹脂）間に反応を生起させるものと考えられる。PPE成分とその他の樹脂成分との間のこれらの反応生成物は、使用される相容化剤次第で、種々の樹脂成分間のブロックコポリマー、グラフトコポリマーおよびブロックコポリマーとグラフトコポリマーの混合物並びにランダムコポリマー即ち乱雑に混合されたコポリマーであることができる。本発明の組成物では種々のコポリマーの構造形成が可能である。こうしたコポリマーの存在は改善された延性並びに溶融ブレンドに加えられる静止または低剪断速度条件下で観察される安定化されたモルホロジーによって示されるものと思われる。こうした反応生成物（即ち、コポリマー）を含まない組成物はモルホロジーの安定性に乏しく、これは溶融状態に於ける低い剪断速度条件下において分散された相の粒度が増大しそして分散された粒子が容易に凝集することを意味する。

【0047】PPEブレンドに対して多くの相容化剤が

当業界で知られており、例えば米国特許4,135,086; 4,824,915; 5,001,201; 5,041,504; 5,212,255; 5,122,578; 5,132,373および5,247,006に例示されている。適当な相容化剤の選択は一部は組成物中に使用される結晶性樹脂および結晶性樹脂上に存在する利用しうる潜在的な反応性基による。例えば、ポリアミド樹脂はアミン末端基を含むから、PPE/ポリアミドブレンドに対しては無水物またはカルボン酸分子部分を含有する相容化剤がしばしば好ましい。一方、ポリエステルはカルボン酸末端基を含有するので、これらのPPEブレンドに対してはエポキシおよび／またはオルトエステル基を含有する相容化剤が効果的な相容化剤の中にはいる。更に、ポリアリレーンスルフィドはカルボン酸およびアミンの反応性部位を有すると考えられるので、これらの基に対して反応性の分子部分を含む相容化剤がPPE/ポリアリレーンスルフィドブレンドを相容化するのに有用である。

【0048】相容化剤を最初にPPEに予備一結合させて官能化された即ち相容化用のPPEを調製することができる。相容化剤を結晶性樹脂に接触させる前に官能化されたPPEを調製することにより、潜在的な副反応または競合反応の極小化を達成できる。官能化されたPPEは溶液で調製でき、例えば米国特許4,642,358; 4,732,937; 4,746,708; 4,859,739; 4,927,894; 4,994,525; 5,001,201; 5,041,504; 5,115,042; 5,135,983; 5,159,075および5,264,496に例示されている。別の方法としては、官能化は溶融反応によって達成することができ、例えば米国特許4,654,405; 4,755,566; 4,808,671; 4,888,397; 4,693,620; 5,059,646および5,247,006に例示されている。殆どの場合、PPEの全部は官能化されず、従って用語「官能化された」の使用は実際には、PPEを結晶性樹脂と相容化するのに有効な、官能化されたPPEと官能化されていないPPEの混合物を意味する。一般に、官能化試薬の有効量はPPEの量に基づいて、約8重量%まで、好ましくは約0.05-約4重量%である。最も好ましい具体例においては、官能化試薬の量はPPEの量に基づいて約0.1-約3重量%の範囲である。

【0049】相容化剤の有用な例には次の(i)および(ii)を双方有する化合物が包含される。

(i) 炭素-炭素二重結合または炭素-炭素三重結合

(ii) カルボン酸、無水物、アミド、イミド、エステル、エポキシ、アミノ、オルトエステル、ヒドロキシルおよびカルボン酸アンモニウム塩からなる群の少なくとも一員。その例示的な化合物には、無水マレイン酸、フマル酸、マレイミド例えばN-フェニルマレイミドおよ

び 1, 4-フェニレン-ビス-メチレン-ビスマレイミド、マレイン酸ヒドラジド、メチルナジックアンヒドリド (methylnadic anhydride)、脂肪油 (例えば大豆油、シナキリ油、あまに油、ゴマ油)、不飽和カルボン酸例えばアクリル酸、クロトン酸、メタクリル酸およびオレイン酸、不飽和アルコール例えばアリルアルコールおよびクロチルアルコール、不飽和アミン例えばアリルアミンおよび不飽和酸のトリアルキルアミン塩例えばフマル酸トリエチルアンモニウムおよびフマル酸トリー n-ブチルアンモニウムが含まれる。このような代表的な

試薬は米国特許 4, 315, 086; 4, 755, 566 および 4, 888, 397 に記載されている。

【0050】非重合体の脂肪族ポリカルボン酸もまた官能化された PPE の調製に有用である。この群の種に含まれるのは式 (VIII)

【0051】

【化 8】



【0052】によって表される脂肪族ポリカルボン酸、酸エステルおよび酸アミドである。ここに、上記式中 R は炭素原子数 2-20 好ましくは 2-10 の線状または分岐鎖の飽和脂肪族炭化水素であり、R^I は水素または炭素原子数 1-10、好ましくは 1-6 そして最も好ましくは 1-4 のアルキル、アリール、アシルまたはカルボニルジオキシ基からなる群から選ばれそして特に好ましくは水素であり、各 R^{II} は個々に水素または炭素原子数 1-20 好ましくは 1-10 のアルキルまたはアリール基からなる群から選ばれ、各 R^{III} および R^{IV} は個々に本質的に水素または炭素原子数 1-10、好ましくは 1-6、最も好ましくは 1-4 のアルキルまたはアリールからなる群から選ばれ、m は 1 に等しく、(n+s) は 2 以上であって好ましくは 2 または 3 に等しく、n および s はそれぞれ 0 以上であり、(OR^I) はカルボニル基に対して α または β 位にあり、そして少なくとも 2 つのカルボニル基が 2-6 個の炭素原子で分離されている。R^I、R^{II}、R^{III} および R^{IV} は、それぞれ炭素原子数が 6 未満の時にはアリールになり得ないことは自明であろう。

【0053】適当なポリカルボン酸の例はクエン酸、リンゴ酸およびアガリシン酸であり、例えば無水物および水和された酸のようなこれらの各種の商業的形態のものを含む。ここで有用な酸エステルの例には例えばクエン酸アセチルおよびクエン酸モノ-および/またはジステアシル等が含まれる。ここに有用な適当な酸アミドには例えば N, N'-ジエチルクエン酸アミド、N, N'-ジプロピルクエン酸アミド、N-フェニルクエン酸アミド、N-ドデシルクエン酸アミド、N, N'-ジドデシルクエン酸アミドおよび N-ドデシルリンゴ酸アミドが含まれる。前述したポリカルボン酸の誘導体も本発明

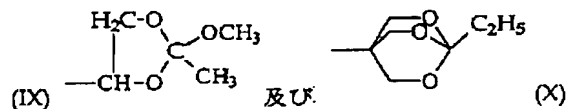
の実施に使用するのに適している。適当な官能化化合物は米国特許 4, 315, 086; 4, 755, 566 および 5, 000, 897 に見ることができる。

【0054】オルトエステル含有化合物は本発明における別の好適な具体例を代表するものである。PPE と結晶性樹脂との間の相容性をもたらすためにオルトエステルを使用すること自体は例えば米国特許 5, 231, 197 に例示されているように当業界で知られている。特に好ましいオルトエステル化合物には式 (IX) および

(X)

【0055】

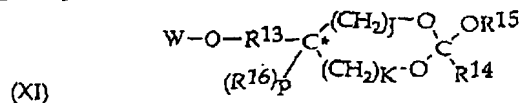
【化 9】



【0056】を有する化合物が含まれる。オルトエステル官能性の PPE はヒドロキシ末端基を含有する PPE をオルトエステルで官能化されたハロトリアジンで溶一キャッピングすることにより調製できる。オルトエステル官能性分子部分を有する PPE は好ましくは PPE を少なくとも一種のグラフト可能なエチレン性不飽和オルトエステルモノマーと共に溶解押出することにより調製される。官能性オルトエステルモノマーは一般式 (XI)

【0057】

【化 10】

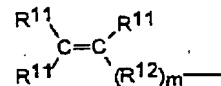


【0058】によって表すことができる。ここに、上記式中 R¹⁴、R¹⁵、R¹⁶、J、K、p および C* は既に定義されており、R¹³ は C₁₋₆ アルキレン基であり、そして W は式 (XII)

【0059】

【化 11】

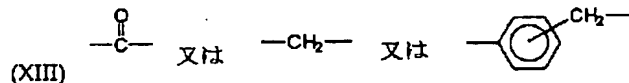
(XII)



【0060】によって表されるグラフト可能な不飽和基である。ここに、上記式中各 R¹¹ は水素、または C₁₋₈ 基或いはその置換誘導体、またはアリール基或いはその置換誘導体、またはオルトエステルに対して不活性な任意の他の基でよい。m の値は 1 以上でよい。R¹² は式 (XIII)

【0061】

【化 12】

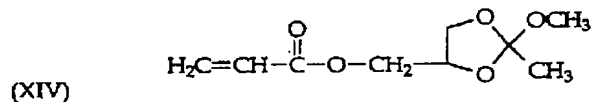


【0062】の中の一つでよい。本発明に使用することができるオルトエステルモノマーの例には4-アクリロイルオキシメチル-2-メトキシ-2-メチル-1,3-ジオキソラン、4-メタクリロイルオキシメチル-2-メトキシ-2-メチル-1,3-ジオキソラン、4-アクリロイルオキシメチル-2-メトキシ-2-フェニル-1,3-ジオキソランおよび4-(2-メトキシ-2-メチル-1,3-ジオキソラニル)メチルビニルベンジルエーテル類の異性体混合物が含まれる。各種の有用なオルトエステル物質の調製方法およびそのPPEとの反応については米国特許5,132,373;5,142,049;5,171,866;5,153,290および5,212,255に見ることができる。

【0063】好ましくは、エチレン性不飽和オルトエステルモノマーは式 (XIV)

【0064】

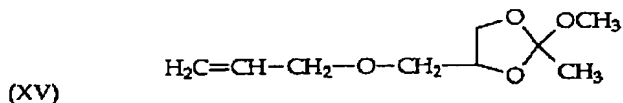
【化13】



【0065】を有する。別の好ましいエチレン性不飽和オルトエステルモノマーは式 (XV)

【0066】

【化14】



【0067】によって表される。エチレン性不飽和オルトエステルモノマーによりオルトエステル官能性のPPEを熔融調製する際に開始剤を使用することが時に有利である。また、オルトエステルおよびその他の成分に対して実質的に不活性な滑剤少なくとも一種を使用することも時には有利である。滑剤の存在は官能化されたPPEの製造並びにこれから相容化されたブレンドを調製するのに必要とされる熔融処理温度を低下する。その結果、ゲルの生成が最小となる。適当な滑剤は当業者に明らかであろうが、一般には、これらは高い滑性を持った固体または比較的低融点の固体またはオイルである。

【0068】本発明の組成物はまた樹脂組成物に対して相容化剤ではない耐衝撃性改良剤少なくとも一種を含有することができる。耐衝撃性改良剤にはアルケニル芳香族化合物およびジエンのエラストマー性ブロック（典型的にはジブロック、トリブロックまたはラジアルテブロック）コポリマーを含む。最も頻繁には、少なくとも一つのブロックはスチレンから誘導されそして少なくと

も一つのブロックはブタジエンおよびイソプレンの少なくとも一つから誘導される。特に好ましいのはポリスチレンブロックおよびジエン誘導ブロックを含みそして脂肪族不飽和が水素添加により選択的に除去されたトリブロックおよびジブロックコポリマーである。また、種々のコポリマーの混合物も時には有用である。耐衝撃性改良剤の重量平均分子量は典型的には約50,000-300,000の範囲である。このタイプのブロックコポリマーはShell Chemical CompanyからKRATONという登録商標で市販されており、例えば等級D1101;D1102;G1650;G1651;G1652;G1701;G1702が含まれる。

【0069】他の適当な耐衝撃性改良剤はコア-シェルタイプのグラフトコポリマーである。一般に、これらは主に共役ジエンからなるゴム質コアまたは主に架橋アクリレートからなるゴム質コアと、この上に重合された、モノアルケニルアレーンおよび/またはアクリルモノマー単独、または好ましくはこれらと他のビニルモノマーとの組合せから誘導された一つ以上のシェルを有する。コア-シェルコポリマーは例えばRohm and Haas CompanyからEXL-3330;EXL-3691;EXL-2600;EXL-2607;EXL-2647;EXL-3386;EXL-3607の品名でペレットまたは粉末の形態で広く市販されており、そして米国特許3,808,180;4,034,013;4,096,202;4,180,494および4,292,233に記載されている。前述した耐衝撃性改良剤の種々の混合物も時には有用である。耐衝撃性改良剤が一種使用されるとき、一般にその存在量は耐衝撃性改良剤を含まない同じ組成物と比較して物理的特性例えば組成物の延性を改善するのに有効な量である。改善された延性は耐衝撃性の増大または引張破断伸びの増大により示される。一般に、耐衝撃性改良剤は組成物の全重量に基づいて約1-約20重量%の範囲で使用される。好ましい範囲は組成物の全重量に基づいて約3-約15重量%であり、そして最も好ましい範囲は組成物の全重量に基づいて約5-約12重量%である。使用される耐衝撃性改良剤の正確な量およびタイプあるいは組合せは一部は最終のブレンド組成物に必要なとされる要件によろ。

【0070】本発明の組成物はまた酸化防止剤、難燃剤、滴下抑制剤、結晶化造核剤、染料、顔料、着色剤、強化剤、充填剤、安定剤、静電防止剤、可塑剤および滑剤からなる群から選ばれる少なくとも一種の添加剤を有効量含むこともできる。これらの添加剤はその効果的な添加量およびその導入方法と同様に当業界に知られている。添加剤の効果的な量は広く変動するが、しかし通常は全組成物の重量に基づいて約50重量%以上までの量で存在する。

【0071】本発明の組成物の調製は通常緊密なブレ

ドの形成条件下で諸成分を溶融配合することによりなされる。このような条件にはしばしば単軸スクリーまたは二軸スクリータイプの押出機あるいは組成物に剪断力を加えることのできる類似の混合装置における混合を含む。組成物中の揮発性の不純物を除去するために押出機内のベント口を介して溶融物に真空を加えることがしばしば有利である。本発明の組成物はフード下の自動車用途における電気コネクタ用のハウジングの如き成形物品の製造に有用であり、そしてその他の種々の成形物品の製造に有用である。

【0072】全ての成分を最初に処理装置に加えることができ、さもなくばある種の添加剤を互いにまたは主要なポリマー成分である、PPE、相容化剤化合物および結晶性樹脂の一つと予め反応または予め配合させることができる。結晶性樹脂との配合に先立ち、PPEを最初に代表的な相容化剤試薬の少なくとも一つで官能化することによりある種の特性例えば衝撃強さおよび伸びが時として向上されるようである。この処理には別々の押出機を使用することができるが、こうした組成物の調製はまた種々の成分の添加に適應するように長さに沿って多くの供給口を有する単一の押出機を使用することもできる。また、時には融解物の排気（大気圧または真空）を可能にするために供給口の間の各セクションに少なくとも1個のベント口を使用すると有利である。当業者であれば余計な実験を加えることなく配合時間および温度並びに成分の添加個所および順序を調節することができるであろう。

【0073】本発明が少なくとも一種の結晶性樹脂とのPPEブレンド、特に少なくとも約210℃の融点を有する少なくとも一種の結晶性樹脂とのPPEブレンドの耐熱性を向上する方法を提供することは明らかであろう。この方法は約0.30dl/gm未満の固有粘度を有するPPEを、PPEのガラス転位温度より高い結晶融点を有する少なくとも一種の結晶性樹脂と混合することに係わる。PPE相は分散相であることが好ましい。

【0074】実施例

表1および2の組成物は配合中溶融物に10-20インチHgの真空を加え、約275-300℃の温度で、Werner-Pfleiderer 二軸スクリー押出機で押し出した。得られた組成物を温度設定約275-300℃および金型温度約80-110℃を使用してToshibaの射出成形機により成形した。また組成物のサンプルを、ASTM D256に従ったノッチ付きアイゾット衝撃強さ(NI)（試料サイズ2.5インチ×0.5インチ×0.125インチ使用）、ASTM D3763に従ったDynatup強度（ダート落下試験による破壊までのエネルギー；4インチ直径×0.125インチのディスク使用）、ASTM D790に従った曲げモジュラスおよび曲げ強さ（試料サイズ6インチ×0.5インチ×0.25インチ使用）、ASTM D648に*

*従った66psiの負荷の下における熱変形温度（試料サイズ6インチ×0.5インチ×0.25インチ使用）、ASTM Dに従った加熱垂れ下がりおよびASTM D638に従った引張降伏および引張破断時伸び、の測定にかけた。

【0075】次の実施例に使用した物質は以下の通りであった。

PPE-無水物：GE Plasticsから入手される、ポリ（2,6-ジメチルフェニレンエーテル）樹脂をトリメリト酸無水物酸クロリドと反応させて得られた、クロロホルム中25℃で測定して約0.46dl/gmの固有粘度を有する無水物で官能化されたPPE。

【0076】PPE-エポキシ：GE Plasticsから入手される、ポリ（2,6-ジメチルフェニレンエーテル）樹脂をメシチル-グリシドキシルークロロシアヌレートと反応させて得られた、クロロホルム中25℃で測定して約0.40dl/gmの固有粘度を有するエポキシで官能化されたPPE。

PPE-0.25：GE Plasticsから入手される、クロロホルム中25℃で測定して約0.25dl/gmの固有粘度を有するポリ（2,6-ジメチルフェニレンエーテル）樹脂。

【0077】PPE-0.28：GE Plasticsから入手される、クロロホルム中25℃で測定して約0.28dl/gmの固有粘度を有するポリ（2,6-ジメチルフェニレンエーテル）樹脂。

PPE-0.46：GE Plasticsから入手される、クロロホルム中25℃で測定して約0.46dl/gmの固有粘度を有するポリ（2,6-ジメチルフェニレンエーテル）樹脂。

【0078】HDPE：Soltex Polymer Co.からFORTIFLEXという品名で等級B54-25H-96として入手される高密度ポリエチレン。

PET-1：フェノール：1,1,2,2-テトラクロロエタンの1:1重量比混合物中30℃で測定して約0.59の固有粘度IVを有するポリエチレンテレフタレート樹脂。

【0079】PET-2：フェノール：1,1,2,2-テトラクロロエタンの1:1重量比混合物中30℃で測定して約0.72の固有粘度IVを有するポリエチレンテレフタレート樹脂。

TDP：亜燐酸トリデシル。

添加剤：全量で1.6重量%添加されたヒンダードフェノール、チオ化合物、ポリ（ α -オレフィン）滑剤、タルクおよびポリテトラフルオロエチレンの混合物。

【0080】本発明の幾つかの具体例を例示するために以下に実施例を示す。しかし、これらの実施例は如何なる観点においても本発明を限定するものではない。別段の記載のない限り、%は全て全組成物の合計重量に基づく重量%である。

19	20					
試料番号	1	2	3	4	5	6
PPE-0.25	50	0	50	0	50	0
PPE-0.46	0	50	0	50	0	50
HDPE	50	50	50	50	50	50
KG-1652	10	10	5	5	10	10
TDP	0	0	0	0	3	3
特性						
HDT	318	269	271	224	278	259
NI: ft-lb/in	5.8	9.3	1.8	1.5	1.8	5.7
引張降伏強さ: psi	6000	5100	6000	3600	6200	4900
曲げモジュラス: Kpsi	205	169	249	179	248	203

表1に例示されたデータにより気付かれるように、分子量のより高いPPEを使用して製造された同じ組成物に比べて、高密度ポリエチレンと低分子量のPPEとのブレンドはより高いHDT、引張降伏強さおよび曲げモジュラスを有している。それぞれエラストマー性ブロックコポリマー10部を含有する試料1および2のHDTを、それぞれエラストマー性ブロックコポリマーを5部しか含まない試料3および4のHDTと比較すれば、更に、エラストマーの含有量の多い試料程高いHDTを有*20

*することが実証される。エラストマー性ブロックコポリマーはPPEを可塑化することが知られておりそしてPPEのTgを更に低下することが予測されることからすると、これらの結果もまた予想外である。亜リン酸トリデシル3部を含む試料5および6は試料1および2と比べて低いHDTを示しているが、しかしそれでもより低いIVのPPEを含有する試料5はより高いIVのPPEを含有する試料6より高いHDTをなお保持している。
【0081】

表2

試料番号	7	8
PPE-無水物	22.5	22.5
PPE-0.46	22.5	0
PPE-0.28	0	22.5
PA-6, 6	45	45
KG-1702	10	10
特性		
HDT	365	382
加熱垂れ下がり: 400° F, mm	21.7	15.4
NI: ft-lb/in	11	9.2
曲げモジュラス: Kpsi	285	324
引張降伏強さ: psi	8605	9294

表2に例示された実施例により気付かれるように、0.28のIVのPPEを含有する試料8は、このより低いIVのPPE物質の代わりに0.46のIVのPPEを含有する同じ組成物と比較したときに、より高いHDT、加熱垂れ下がり、曲げモジュラスおよび引張降伏強さを有している。PPE相のTgが組成物中に使用され※

※ているポリアミド6, 6の融点より低いので、これらの結果は予想外である。PPEのTgがこれらのブレンドの熱的特性を支配するべきであるから、IVの低下は熱的特性を減少させると予測される筈である。

【0082】

表3

試料番号	9	10	11	12
PPE-エポキシ	20	20	30	30
PPE-0.46	20	0	10	0
PPE-0.28	0	20	0	10
PET-1	50	50	0	0
PET-2	0	0	50	50
KD-1102	10	10	10	10
添加剤	あり	あり	あり	あり
特性				
HDT	284	299	295	334

21	22			
NI 23℃ : ft-lb/in	1.6	2.7	1.7	2.0
NI-30℃ : ft-lb/in	1.1	1.7	1.0	1.3
Dynatup 23℃ : ft-lb	10	36	35	33
Dynatup-30℃ : ft-lb	6	27	13	23
引張降伏強さ : psi	7800	8100	7300	7600

表 3 に例示されたデータは比較的により低い I V の P P E を含有する P P E / ポリエステルブレンドに対して得られる予想外の結果の一部を実証するものである。試料 10 を試料 9 と比較しそして試料 12 を試料 11 と比較することにより分かるとおり、低い I V の P P E を含有する試料（即ち、試料 10 および 12）に対して H D T 特性が予想外により高くなっているのみならず、より高い*

* I V の P P E を含有するブレンド（即ち、試料 9 および 11）に比較してより低い I V の P P E を使用した場合に衝撃強さもまた予想外に増大している。

【0083】上記の実施例は本発明の或具体例を例示するために呈示したものである。従って、これらの実施例は如何なる観点においても本発明を限定するものではない。

フロントページの続き

(72)発明者 ジェームス・ジョセフ・スコッポ, ジュニア
アメリカ合衆国、ニューヨーク州、スリンガーランズ、ウォールナット・レーン、
209番

(72)発明者 ジョン・ベニー・イエイツ, ザ・サード
アメリカ合衆国、ニューヨーク州、グレンモント、コランバイン・ドライブ、85番